

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003193245
PUBLICATION DATE : 09-07-03

APPLICATION DATE : 21-12-01
APPLICATION NUMBER : 2001388972

APPLICANT : NIKKO MATERIALS CO LTD;

INVENTOR : IMORI TORU;

INT.CL. : C23C 18/18

TITLE : PRETREATMENT AGENT FOR PLANTING AND ELECTROLESS PLASTING METHOD USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the liquid stability of a pretreatment agent for plating obtained by previously mixing or reacting a silane coupling agent and a noble metal compound even when continuously used at $\geq 30^{\circ}\text{C}$.

SOLUTION: The pretreatment agent for plating is obtained by adding hydrogen peroxide to a liquid obtained by previously mixing or reacting a silane coupling agent having functional groups having a metal capturing capacity in one molecule, and is continuously used at $\geq 30^{\circ}\text{C}$. The electroless plating method uses the same agent. It is preferable that the concentration of hydrogen peroxide in the pretreatment agent for plating is 0.1 to 1,000 mg/L, the silane coupling agent having functional groups having a metal capturing capacity in one molecule is the one obtained by the reaction of an azole based compound and an epoxy silane based compound, the functional group having a metal capturing capacity is imidazole group, and the noble metal compound is a palladium compound.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-193245

(P2003-193245A)

(43)公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51)Int.Cl.⁷

C 23 C 18/18

識別記号

F I

C 23 C 18/18

テマコード(参考)

4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-388972(P2001-388972)

(22)出願日 平成13年12月21日(2001.12.21)

(71)出願人 591007860

株式会社日鉄マテリアルズ

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72)発明者 関口 淳之輔

茨城県北茨城市華川町白堀187番地4 株

式会社日鉄マテリアルズ磯原工場内

(72)発明者 伊森 徹

茨城県北茨城市華川町白堀187番地4 株

式会社日鉄マテリアルズ磯原工場内

(74)代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】めっき前処理剤、及びそれを用いた無電解めっき方法

(57)【要約】

【課題】シランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させためっき前処理剤を30°C以上で連続使用する場合においても、その液の安定性向上させること。

【解決手段】一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に過酸化水素を添加し、30°C以上で連続使用することを特徴とするめっき前処理剤、及びそれを用いた無電解めっき方法。めっき前処理剤中における過酸化水素の濃度は0.1~1000mg/Lしが、一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることが、金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基であることが、貴金属化合物がパラジウム化合物であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に過酸化水素を添加してなり、かつ、30°C以上で連続使用することを特徴とするめっき前処理剤。

【請求項2】 めっき前処理剤中の過酸化水素の濃度が0.1～1000mg/Lであることを特徴とする請求項1記載のめっき前処理剤。

【請求項3】 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1又は2記載のめっき前処理剤。

【請求項4】 金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のめっき前処理剤。

【請求項5】 貵金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のめっき前処理剤。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のめっき前処理剤を用い被めっき物のめっき前処理を30°C以上で行った後、無電解めっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、無電解めっきの触媒となる貴金属化合物を捕捉する機能とめっき基体上に固着する機能を同一分子内に併せ有するシランカップリング剤と、貴金属化合物を混合もしくは反応させた液を30°C以上で連続使用する場合、その液に過酸化水素を添加することにより、液安定性を向上させためっき前処理剤、およびそれを用いた無電解めっき方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 無電解めっき法は導電性のない下地に金属被膜を形成する方法の一つであり、樹脂基板にプリント配線を形成する方法などに利用されている。この無電解めっきの前処理としては、パラジウムなどの貴金属を触媒としてあらかじめ下地に付着させておく活性化と呼ばれる方法が一般的である。これまで、SnCl₂の塩酸性水溶液で処理した後PdCl₂水溶液に浸漬処理してPdを吸着させたり、SnとPdを含んだコロイド溶液によりPdを表面に担持させる方法が使われてきた。これらの方法は毒性が高いSnを使用することや処理工程が複雑であるなど問題が多い。そこで最近、無電解めっきの触媒であるPdなどの貴金属を担持させる方法として、これらの貴金属類と錯体を形成できる官能基を有するシランカップリング剤を使った方法がいろいろと提案されている（特公昭59-52701、特開昭60-

181294、特開昭61-194183、特開平3-44149号公報）。

【0003】 本発明者らも、シランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させためっき前処理剤を使った方法について、いくつか提案している（特願2000-1645、特願2000-238047号）。しかし、これらの液には、経時変化を起こしやすく、沈殿が発生するなど液安定性が不十分であるという問題点があった。本発明者等は、前記金属化合物とそれを捕捉する機能を有するシランカップリング剤をあらかじめ混合もしくは反応させた液の経時変化の原因是、貴金属化合物の還元反応にあることを突き止めた。そしてその対策として、酸化剤を加えることにより経時変化が抑制され、液安定性が向上することを見出し、すでに提案している（特願2001-231129号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記めっき前処理剤はシランカップリング剤の機能により被めっき材に吸着するが、被めっき材によっては30°C以上に加温しないとシランカップリング剤を十分固定できない場合がある。しかし、このように前記めっき前処理剤を30°C以上で連続使用した場合、経時変化の抑制が不十分になるという問題点があった。本発明は、無電解めっきのためのめっき前処理剤のこうした問題点を改善することを技術的課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討した結果、前記貴金属化合物とそれを捕捉する機能を有するシランカップリング剤をあらかじめ混合もしくは反応させた液を30°C以上で連続使用する場合、過酸化水素のような強力な酸化剤を加えないと経時変化を抑制できないことを見出し、本発明に至った。

【0006】 すなわち、本発明は、(1)一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に過酸化水素を添加してなり、かつ、30°C以上で連続使用することを特徴とするめっき前処理剤、(2)めっき前処理剤中の過酸化水素の濃度が0.1～1000mg/Lであることを特徴とする前記(1)記載のめっき前処理剤、(3)一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載のめっき前処理剤、(4)金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のめっき前処理剤、(5)貴金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のめっき前処理剤、(6)前記(1)～(5)のいずれかに記載のめっき前処理剤を用い被めっき物のめっき前処理を30°C以上で

行った後、無電解めっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法、に関する。

【0007】本発明においては、前記特定のシランカップリング剤を用いることが重要である。すなわち、金属捕捉能を持つ官能基が分子内に存在することにより、めっき触媒の活性を効果的に発現する電子状態、配向を取ることが可能となり、シランカップリング剤であることにより被めっき材との密着性を発現することが可能となる。

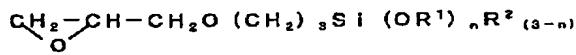
【0008】本発明に有用な金属捕捉能を持つ官能基としては、これらに制限されるものではないが、アミノ基、カルボキシル基、アゾール基、水酸基、メルカプト基などが挙げられる。これらの中でもアゾール基が好ましい。アゾール基としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、ベンダゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。中でもイミダゾール基が特に好ましい。

【0009】また、前記シランカップリング剤とは、前記貴金属イオン捕捉基の他に、 $-SiX_1X_2X_3$ 基を有する化合物であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めっき物への固定が可能な官能基であれば良い。 X_1 、 X_2 、 X_3 は同一でもまた異なっていても良い。

【0010】このようなシランカップリング剤としては、例えば、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応で得られたシランカップリング剤を例示することができる（特開平6-256358号公報）。また、このような含窒素複素環式アゾール化合物と反応させるエポキシ基含有シラン化合物としては、

【0011】

【化1】



（式中、 R^1 、 R^2 は水素又は炭素数が1～3のアルキル基、 n は1～3の整数）で示されるエポキシシランカップリング剤が好ましい。

【0012】前記アゾール化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、特開平6-256358号公報に説示されている条件で行うことができる。例えば、80～200°Cでアゾール化合物1モルに対して0.1～1.0モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して5分～2時間反応させる。その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサンメタノール、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。

【0013】本発明に使用する金属捕捉能を有するシランカップリング剤のその他の例として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエト

キシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0014】また、前記貴金属化合物としては、無電解めっき液から銅やニッケルなどを析出させる際に触媒効果を示すパラジウム、銀、白金、金などの塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩などのアンミン錯体などが挙げられるが、特にパラジウム化合物、中でも塩化パラジウムが好ましい。貴金属化合物は水溶液として用いることが好ましく、めっき前処理剤中の濃度は1～300mg/Lが好ましい。本明細書において、めっき前処理剤中の濃度とは、被めっき物を前処理する際の溶液中の濃度をいう。

【0015】無電解めっきする下地を前記したような分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液で表面処理する場合、この液は適当な溶媒、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール、アセトン、トルエン、エチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどこれらを混合した溶液などに溶解させた溶液で使用できる。水を使用する場合、特に被めっき面及びめっき条件により溶液のpHを最適化する必要がある。

【0016】布状や板状の下地に対しては、浸漬処理や刷毛塗り等で表面コートした後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、これに限定されるものではなく表面に均一にシランカップリング剤を付着させる方法であればよい。また、粉体に対しては、浸漬処理後溶媒を揮発させて強制的に溶液中に含まれるシランカップリング剤を下地表面に付着させる方法の他にこのシランカップリング剤の均一な成膜性により浸漬処理状態で下地表面に吸着が可能であることから、処理後溶媒をろ過分離して湿った粉体を乾燥させる方法も可能である。付着状態によっては水洗のみで、乾燥工程を省略できる場合もある。

【0017】めっき前処理剤中の分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の濃度はこれに限ったものではないが、0.0001～10重量%が使いやすい。0.0001重量%未満の場合、基材の表面に付着する化合物量が低くなりやすく、効果が得にくい。また、10重量%を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、粉末の凝集を起こしやすくなる。

【0018】本発明においては、分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液を30°C以上で連続使用する場合、過酸化水素を添加することにより、触媒効果を示す貴金属の還元反応による経時変化が抑制され、液の安定性が向上する。過酸化水素は酸化力

が強く、また分解後は水と酸素になるため不純物の発生もなく、本発明のめっき前処理剤に対し貴金属化合物の還元を抑制する以外の影響が全くない。添加する過酸化水素のめっき前処理剤中の濃度は0.1～1000mg/Lが好ましい。0.1mg/Lより少ないと過酸化水素の効果が十分に発揮されず、また、1000mg/Lより多い場合はシランカップリング剤が分解する恐れがある。

【0019】表面処理後に使用した溶剤を揮発させるにはこの溶媒の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分である。溶剤として水を用いた場合は乾燥工程を省略し、表面処理後水洗するだけでめっきを行うことも可能である。ただしこの際、触媒をめっき液中に持ち込まないようにするために、水洗を十分に行う必要がある。

【0020】当然のことながら、めっき前処理を行う前にめっき面の洗浄を行っても良い。特に密着性が要求される場合は、従来のクロム酸などによるエッチング処理を用いても良い。無電解めっきを行う場合に、本発明のめっき前処理剤での処理後、還元剤を含む溶液で処理することが有効である場合もある。特に銅めっきの場合

表1

	酸化剤濃度	pH	沈殿発生までの日数
実施例1	過酸化水素=2mg/L	2.9	沈殿発生なし
実施例2	過酸化水素=20mg/L	2.9	沈殿発生なし
実施例3	過酸化水素=200mg/L	2.9	沈殿発生なし
比較例1	酸化剤添加なし	2.9	4日
比較例2	過硫酸ナトリウム=100mg/L	1.0	7日

【0023】実施例1～3に示すように、過酸化水素を適量添加した系では10日間の60℃保持でいずれも沈殿発生は無かった。それに対し、比較例1に示すように、過酸化水素無添加の系では4日で沈殿が発生した。また比較例2に示すように、過硫酸ナトリウムを100mg/L添加した系ではpHを1.0まで下げても7日で沈殿が発生した。この系は20～25℃程度の室温放置では30日でも沈殿の発生はなかった（特願2001-231129号）。比較例2により、室温よりも高い温度で保持した場合、過酸化水素のような酸化力の強い酸化剤を添加しないと沈殿の発生を防ぐことができることがわかる。

【0024】また、表1の試験後にこれらの液をめっき前処理剤として用いてガラスクロスに無電解ニッケルめっきを行った。処理は、めっき前処理剤浸漬（60℃、15分間）、水洗、無電解ニッケルめっき（日鉱メタルプレーティング（株）製無電解ニッケルめっき液ニコム

は、還元剤としてジメチルアミンーボラン溶液、次亜リン酸ナトリウム溶液などで処理すると良い。また、本発明の無電解めっき方法により無電解めっきを最初に行って金属薄膜を形成させ、導電性のない下地にある程度の導電性を持たせた後、電気めっきや卑なる金属との置換めっきを行うことも可能である。本発明により、無電解めっきで銅、ニッケル、コバルト、スズ、金などの金属をめっきすることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】実施例1～3、比較例1～2イミダゾールとアーグリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を250mg/L、塩化パラジウムを50mg/Lを含んだ水溶液に、酸化剤として過酸化水素または過硫酸ナトリウムを添加した場合の液の安定性を、60℃保持（最長10日）したときの経時変化を観察することにより調べた。実施例及び比較例を表1にまとめた。

【0022】

【表1】

7N-O使用、70℃、15分間）の順番で行った。無電解ニッケルめっきは実施例1～3のいずれの液を用いた場合も、均一性、密着性ともに問題なく行うことができた。

【0025】

【発明の効果】シランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させためっき前処理剤は、触媒効果を示す貴金属の還元反応による経時変化が起り、沈殿が発生するなど液安定性に問題があった。これに対し、めっき前処理剤に酸化剤を添加することで貴金属の還元反応はある程度抑制される。しかし、30℃以上の温度で連続使用する場合、酸化力の弱い酸化剤添加では十分な液安定性が得られない。本発明では、このめっき前処理剤に酸化力の強い過酸化水素を添加することで30℃以上の温度でも貴金属の還元反応を抑制し、その結果液安定性が向上した。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4K022 AA36 BA03 BA06 BA08 BA14
BA21 CA06 CA15 CA16 CA20
CA21 CA22 DA01